Processing aid for the conversion of plastics

Also published as: Patent number: EP1304210 **Publication date:** 2003-04-23 US2003171471 (A1) CA2408772 (A1) Inventor: ESSER ANDREA (DE); GERTZEN BAERBEL (DE); DE10152716 (C1) HAUBENNESTEL KARLHEINZ (DE); PRITSCHINS WOLFGANG DR (DE) **Applicant:** BYK CHEMIE GMBH (DE) Cited documents: Classification: US5707945 - international: B29C67/24; B29C33/60; C08K5/11 US3857865 - european: B29C67/24; B29C33/60; C08K5/10 US4192930 Application number: EP20020021519 20020926 EP0926173 Priority number(s): DE20011052716 20011019 EP0551818 more >>

Abstract of EP1304210

Partial esters solve many drawbacks of previous process aids, e.g. unfavorable effect on surface quality, inadequate homogeneity, tendency to migration and emission, fogging and blooming. Process aids for processing synthetic plastic compositions based on or containing partial esters, obtained by reaction of optionally unsaturated aliphatic and/or cycloaliphatic polycarboxylic acids or their anhydrides with monoalcohol and/or monoepoxides are new. Process aids for processing synthetic plastic compositions based on carboxylic acid partial esters (PE) or containing 18 C partial esters, of number average molecular weight 300-10000, obtained by reaction of optionally unsaturated aliphatic and/or cycloaliphatic 8-100C polycarboxylic acids or their anhydrides with monoalcohols and/or monoepoxides containing optionally unsaturated aliphatic, cycloaliphatic and/or aromatic ether groups, where at least 10% and at maximum 90% of the carboxyl groups of the polycarboxylic acids remain unreacted. An Independent claim is included for a synthetic plastic composition as above containing 0.05-10 wt.% process aids, e.g. fillers, heat stabilizers, light protection agents, antistatic, fire protection agent, reinforcing materials, impact toughness agent, antioxidant, propellant, or optical brightener.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 304 210 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 23.04.2003 Patentblatt 2003/17

(51) Int CI.7: **B29C 67/24**, B29C 33/60, C08K 5/11

(21) Anmeldenummer: 02021519.0

(22) Anmeldetag: 26.09.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.10.2001 DE 10152716

(71) Anmelder: Byk-Chemie GmbH 46483 Wesel (DE)

(72) Erfinder:

 Pritschins, Wolfgang, Dr. 46487 Wesel (DE)

- Gertzen, Bärbel 46446 Emmerich (DE)
- Esser, Andrea 46485 Wesel (DE)
- Haubennestel, Karlheinz 46487 Wesel (DE)
- (74) Vertreter: Leifert & Steffan Patentanwälte, Burgplatz 21-22 40213 Düsseldorf (DE)

(54) Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern, wobei die Prozesshilfsmittel aus Partialestern bestehen oder diese enthalten, die mindestens 18 C-Atome enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000 aufweisen und durch die Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen

und/oder aromatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Monoalkoholen und/oder Monoepoxiden herstellbar sind, wobei mindestens 10% und maximal 90% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren umgesetzt sind und die Polycarbonsäuren oder deren Anhydride 8 bis 100 C-Atome enthalten. Die Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung derartiger Prozesshilfsmittel in Kunststoffmassen, sowie Kunststoffmassen, die diese Prozesshilfsmittel enthalten.

Beschreibung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0001] Gegenstand dieser Erfindung sind Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern zur Verbesserung der Oberflächengüte, wie Glätte und Glanz, der Überlackierbarkeit und der Homogenität von pigmentierten und / oder gefüllten Kunststoffmassen. Neben diesen Eigenschaften wirken die erfindungsgemäßen Prozesshilfsmittel stabilisierend auf Mischungen unverträglicher Polymere und verbessem die Fließeigenschaften dieser Kunststoffmassen.

[0002] Prozesshilfsmittel (Verarbeitungshilfsmittel) sind, obwohl sie nur in relativ geringen Mengen benötigt werden, wichtige Zusatzstoffe, ohne die manche Kunststoffe nur schwierig verarbeitbar und gewisse Verformungsprozesse überhaupt nicht durchführbar wären. Sie werden für die meisten thermoplastischen Kunststoffe und Duroplaste (härtbare Formmassen) verwendet und spielen eine entscheidende Rolle, um Ausstoßleistungen von Produktionsmaschinen zu steigem, Fertigerzeugnisse in ihrer Qualität zu verbessern und neue Verarbeitungstechnologien zu ermöglichen.

Prozesshilfsmittel werden eingesetzt zur Verbesserung des Fliessverhaltens und der Fließfähigkeit der Kunststoffe, zur Verbesserung der Homogenität und Stabilität von gefüllten und ungefüllten Kunststoffmischungen und Kunststoffschmelzen, zur Verbesserung der Oberflächengüte und zur Verringerung der Adhäsion der Schmelzen oder Mischungen an Maschinenteillen und daraus resultierend verbesserten Formtrenneigenschaften.

[0003] Generell lassen sich im Zusammenwirken mit Kunststoffen folgende Forderungen für Prozesshilfsmittel aufstellen:

 Die physikalischen Grundeigenschaften der Polymeren dürfen nicht beeinträchtigt werden. Andererseits sollen die anwendungstechnischen Eigenschaften der Fertigteile im gewünschten Sinn beeinflusst werden. Zu diesen Eigenschaften zählen z.B. Oberflächenglätte, Glanz, Transparenz, Bedruckbarkeit, Verschweißbarkeit, Klebrigkeit, sowie Gleit- und Blockverhalten.

 Die Haftung der Kunststoffmassen und -schmelzen an Maschinenteilen und Werkzeugteilen und die daraus resultierende Zersetzung des Polymeren dürfen auf keinen Fall stärker werden. Antiadhäsive Eigenschaften sind für Prozesshilfsmittel wünschenswert.

 Das rheologische Verhalten der Kunststoffe - vom Pulvereinzug bis zur Schmelze, - und des Kunststoff-Compounds sollte sich optimal einstellen lassen, um homogene, plastifizierte Kunststoffschmelzen und / oder homogene Kunststoff-Compounds zu erhalten.

[0004] Eine Übersicht über Prozesshilfsmittel und deren Verwendungsmöglichkeiten finden sich beispielsweise in:

Hans Batzer, "Polymere Werkstoffe, Band II - Technologie 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1984-Seite 328 ff", sowie in

Gächter / Müller, "Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Carl Hanser-Verlag, 1989, Seite 441-502".

Tabelle1 :

Prozesshilfsmittel und deren Anwendun	gen:
Verbindungsklasse	Anwendungen
Kohlenwasserstoffe z.B. Paraffinöl - Polyethylenwachse	Gleit-Trennmittel für Hart- und Weich- PVC, PS, PA und UP 0,1 - 1,0% z.B.: höherer Oberflächenglanz z.B. in PE Einsatzmenge bis 5%
Alkohole z.B. Palmityl-, Stearyl-, Talgfettalkohol	Extrusion, Spritzguss, Kalander - von Hart-und Weich- PVC (Menge: 0,5-1,0%) Verbesserung von Fließfähigkeit, innere Gleitwirkung, gut verträglich, Transparenz
Ketone z.B. Stearon	PO-Schlauchfolien als Slipmittel, verringerte Haftung der Folien an Maschinenrollen
Carbonsäuren z.B. Stearinsäuren, oxidierte Polyethylen-Wachse	Verarbeitung von Hart- und Weich- PVC, PS, CA, MF, und Kautschuk-Compounds

Tabelle1: (fortgesetzt)

Verbindungsklasse	Anwendungen						
Metallsalze der Carbonsäuren z.B. Ca-,Zn-stearate	Verarbeitung von Weich-PVC, PO, PS, ABS, PF und MF. Je nach Typ unterschiedliche Gleitwirkung, Beeinflussung Aufschmelz-verhalten von PVC, oft Verwendung als Co-stabilisatoren						
Carbonsäureamide z.B. Fettsäuremonoamide, Fettsäurediamide	Slipmittel; Antiblockmittel für PO Gleitmittel, Slipmittel bei PVC, PS, PO-Verarbeitung						
Carbonsäureester z.B. Fettsäureester, Ester von Polycarbonsäuren	Gleitmittel für Hart- und Weich-PVC, PS, PA und MF, Processing aid fü Extrusion, Kalandrierung, Blas- und Vakuumformung von PVC						

[0005] Die in der Tabelle verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

PVC = Polyvinylchlorid

PS = Polystyrol

5

10

15

20

25

35

50

CA = Celluloseacetat

MF = Melamin/Formaldehyd-Harz

PO = Polyolefin

ABS = Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer

PF = Phenol/Formaldehyd-Harz

PA = Polyamid

UP = ungesättigtes Polyesterharz

PE = Polyethylen

30 [0006] Trotz der Vielzahl der beschriebenen Prozesshilfsmittel kommt es immer wieder zu Problemen bei der Anwendung dieser Stoffe in den verschiedenen Kunststoffmassen.

Generell ist bekannt, dass manche Prozesshilfsmittel bei Raumtemperatur an die Oberfläche gefertigter Teile wandern und somit deren Aussehen beeinträchtigen oder auch durch ihre Flüchtigkeit zu unerwünschten Emissionen führen. So kann sich z.B. Stearinsäure auf der Oberfläche von Weich-PVC als unerwünschter weißer Belag abscheiden (Ausblühen, blooming-out).

[0007] Auch raffinierte Kohlenwasserstoffe, die bei der Herstellung von schlagzähem PVC als Gleitmittel verwendet werden, scheiden sich bei Raumtemperatur auf der Oberfläche ab und verleihen dem Kunststoff ein fettiges und trübes Aussehen.

Bei der Verwendung von Metallsalzen, wie z.B. Zinkstearat, besonders in hitzehärtbaren Kunststoffmassen, kommt es zu Problemen, da die Fertigteile zu Emissionen dieser Metallsalze neigen. Weiterhin führen diese Metallsalze zu Haftungsproblemen bei der Überlackierung der Fertigteile. Diese Haftungsprobleme machen zusätzliche Maßnahmen, wie z.B. eine Alkalibehandlung (power wash), erforderlich, um eine verbesserte Lackierbarkeit des Fertigteiles zu erreichen. Dieses ist ein zusätzlicher, unerwünschter Arbeitsschritt, der zudem auch ökologisch bedenklich ist.

Beeinflussungen treten ebenfalls zwischen Verarbeitungshilfsmitteln und bestimmten Komponenten auf, wenn z.B. deren Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Dies führt bei gewissen Farbstoffen, Pigmenten, Stabilisatoren und Füllstoffen zum sogenannten "plate-out". Dieses Phänomen tritt besonders bei kurzkettigen Fettsäureestern auf.

Bei Anwendungen in Polyolefinthermoplasten kann es zu Wechselwirkungen mit Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln und Antioxidantien kommen, so dass es bei der Verarbeitung in den Maschinen zu Störungen und bei den Fertigprodukten zu Stabilitätseinbußen kommen kann.

[0008] In US-PS 4 210 571 und 4 210 572 werden Haftvermittler (coupling agents) zur Behandlung von Füllstoffen für hitzehärtbare Harze auf der Basis von Carbonsäureesterderivaten von Mono-, Di- und Trihydroxyfettsäureestern, von einoder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und deren Verwendung beschrieben. Diese Haftvermittler stellen eine Klebeverbindung zwischen dem Füllstoff und dem Harz her. Eine Verwendung als Prozesshilfsmittel wird nicht beschrieben.

[0009] In EP 0 22 977 B1 (DE 36 50 587 T2, US 4,622,354) ist die Herstellung einer h\u00e4rtbaren, phasenstabilisierten Polyesterformmasse beschrieben. Bei vielen h\u00e4rtbaren Formassen, wie z.B. bei Polyesterharzen ergibt sich das Problem, dass die einzelnen Bestandteile des Polyesterharzes nicht miteinander mischbar sind. Im Verarbeitungsprozess haben daher die Komponenten die Tendenz zur Phasenseparation. Durch die Verwendung von Fetts\u00e4uren mit 5 bis

28 C-Atomen wird gemäß dem obengenannten Patent die Tendenz zur Phasenseparation verringert. Nachteilig ist hier, dass die beschriebenen Fettsäuren mit dem Zusatzstoff MgO reagieren und diesen Zusatzstoff so seiner eigentlichen Verwendung (Einstellung der Endverarbeitungsviskosität) entziehen.

Die US-PS 4 172 059 beschreibt eine härtbare Formmasse aus einem ungesättigten Polyesterharz, oder einem endständig ungesättigten Vinylesterharz, sowie Gemische der beiden Komponenten mit einem olefinisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomer, einem Verdickungsmittel und einem Füllstoff, sowie wenigstens 0,4 Gew.-% eines viskositätssenkenden Prozesshilfsmittel. Dieses viskositätssenkende Prozesshilfsmittel besteht aus einer aliphatische Monocarbonsäure mit wenigstens 6 C-Atomen in der Kette.

Nachteilig ist auch hier, dass die beschriebenen Monocarbonsäuren mit dem Zusatzstoff (MgO), wie bereits oben dargestellt, reagieren.

[0010] Resultierend aus der Problematik, dass trotz der Vielzahl der auf dem Markt befindlichen Prozesshilfsmittel sich keine Stoffe finden, die gleichermaßen die Oberflächengüte der Kunststoffmassen positiv beeinflussen, die Fließeigenschaften der Kunststoffmassen sowohl bei der Herstellung als auch bei der Verarbeitung günstig beeinflussen, als auch Parameter wie Überlackierbarkeit und Homogenität verbessern, stellte sich die Aufgabe Prozesshilfsmittel zu finden, die die oben aufgeführten Schwachpunkte nicht zeigen.

Aufgrund der gestiegenen ökologischen Anforderungen in Bezug auf eine möglichst kleine Migrations- und Emissionstendenz stellte sich weiterhin die Aufgabe Prozesshilfsmittel zu finden, die alle oben genannten Anforderungen erfüllen und die in der Endanwendung nicht zu Migrations- und Emissionserscheinungen (Fogging, Blooming) führen. [0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Partialester die gestellte Aufgabe erfüllen.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus Partialestern bestehen oder diese enthalten, die mindestens 18 C-Atome enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000 aufweisen und durch die Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Monoalkoholen und/oder Monoepoxiden herstellbar sind, wobei mindestens 10% und maximal 90% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren umgesetzt sind und die Polycarbonsäuren oder deren Anhydride 8 bis 100 C-Atome enthalten.

[0013] Vorzugsweise sind 20-70%, besonders bevorzugt 25-60% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren verestert.

[0014] Bevorzugt sind Polycarbonsäuren, die zwei bis vier Carbonsäuregruppen enthalten.

[0015] Ganz besonders bevorzugte Polycarbonsäuren sind die durch Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren erhältlichen Dimer- oder Trimersäuren mit 30 bis 60 C-Atomen.

[0016] Die Partialester weisen vorzugsweise eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g auf.

[0017] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Prozesshilfsmittel bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen.

[0018] Die erfindungsgemässen Partialester können sowohl in thermoplastischen Kunststoffmassen, als auch in duroplastischen Kunststoffmassen, gemäß DIN 7724 eingesetzt werden.

[0019] Innerhalb der thermoplastischen Kunststoffmassen ist eine bevorzugte Anwendung der Partialester der Einsatz in Polyolefinen (wie z.B: Polypropylen, Polyethylen), Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyamiden, Polycarbonaten, Polystyrolen, Polyethylenterephthalaten, Polyestern, Poly(meth)acrylaten und deren Mischungen.

[0020] Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der Partialester ist ihr Einsatz in PVC, insbesondere Weich-PVC und Pasten-PVC.

[0021] Innerhalb der duroplastischen Kunststoffmassen ist eine bevorzugte Anwendung der Partialester der Einsatz in härtbaren (Meth)-Acrylatharzen, und Mischungen davon.

Als (Meth)-Acrylatharze werden in diesem Zusammenhang Polymermassen bevorzugt, die beim Gießvorgang durch Polymerisation in Substanz erzeugt werden.

Dabei wird zuerst, bei der Siedetemperatur des Monomeren, bis zu einem Umsatz von 10 bis 30% Polymer vorpolymerisiert. Der dabei gewonnene Sirup (PMMA ist im Monomeren löslich) wird dann in Kammern mit beweglichen Kammerwandungen in einem Wasserbad polymerisert (Kammerverfahren).

Eine weitere bevorzugte Anwendung ist der Einsatz der Partialester in Polyurethan-Systemen (PUR-Systemen). Innerhalb der verschiedenen PUR-Strukturtypen sind hier die vernetzten Polyether- und Polyester-Polyurethane gemeint.

[0022] Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der Partialester ist ihr Einsatz in ungesättigten Polyesterharzsystemen (UP). Diese sind Lösungen ungesättigter Polyester in einem Vinyl-Monomeren, meist Styrol. Ihre Aushärtung erfolgt durch vernetzende Copolymerisation des Vinylmonomeren mit den polymerisierbaren Doppelbindungen des Polyesters. Beschleunigte Harze enthalten bereits den für die Kalthärtung erforderlichen Beschleuniger.

Ganz besonders bevorzugte Verwendungen der Partialester in UP's, sind UP-Formassen, insbesondere SMC, BMC, DMC, TMC, LDMC.

Mit SMC bezeichnet man faserverstärkte Pressmassen in Plattenform (Sheet Moulding Compounds).

15

20

25

35

40

45

50

- Mit BMC bezeichnet man trockene, teilweise sogar rieselfähige Granulate (Bulk Moulding Compounds).
- Mit DMC bezeichnet man teigartige Pressmassen (Dough Moulding Compounds).
- Mit TMC bezeichnet man vordickte Pressmassen (Thick Moulding Compounds).
- Mit LDMC bezeichnet man faserverstärkte Pressemassen mit niedriger Dichte (Low Density Moulding Compounds).
- [0023] Bei den SMC Pressmassen können die erfindungsgemässen Partialester sowohl in LS (Low Shrink)- und LP (Low Profile)-Systeme eingesetzt werden.
- [0024] Unter LP-Systemen versteht man Compounds, die zu einer weitgehenden Kompensation der Schwindung (Schrumpf) führen. LS-Systeme erreichen hinsichtlich der Schwindungskompensation die LP-Harze nicht, sind dafür jedoch wesentlich günstiger einfärbbar.
- [0025] Die Verarbeitung der obengenannten Kunststoffmassen kann durch Spritzen, Pressen, Blasformen (Extrusionsblasen, Spritzblasen), Extrudieren, Beschichten/Streichen, Gießen, Kalandrieren (Schmelzwalzverfahren), Imprägnieren, Pultrusieren und Schäumen, erfolgen.
 - [0026] Bei der Verarbeitung der obengenannten Kunststoffmassen können Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Kreide (CaCO₃) natürliche und synthetische, Aluminiumtrihydrat (ATH), Kaolin, Talkum, Feldspat, Metalloxide, Quarzmehl, Gesteinsmehl, Wollastonit, Glimmer, Glasfasern und -kugeln; synthetische organische Stoffe (wie z.B. synthetische Fasern, Polyester, Polyamide, Aramide), Kohlenstoff-Fasern (C-Fasern); natürliche organische Stoffe (wie z.B. Holzmehl, Zellstoff), eingesetzt werden.
 - [0027] Die Erfindung betrifft auch Kunststoffmassen, die 0,05 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Prozesshilfsmittel sowie gegebenenfalls zusätzlich die vorgenannten Füllstoffe und Hilfsmittel enthalten.
- 20 [0028] Im folgenden sollen zunächst verschiedene erfindungsgemäße thermoplastische Kunststoffmassen, nachfolgend verschiedene erfindungsgemäße duroplastische Kunststoffmassen beispielhaft vorgestellt werden.

Kalandermassen (Kunststoffmassen zum Kalandrieren)

- [0029] Thermoplaste, die einen ausgeprägten plastischen Bereich mit hoher Schmelzviskosität (ca. 10² bis 10³ Pa·s) besitzen, können mit Kalandern verarbeiten werden. Verfahren hierzu werden z.B. in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite251ff" beschrieben. Die auf diese Art hergestellten Produkte, sind z.B. Fußbodenbeläge, Folien mit unterschiedlichster Anwendung aus Hart-, Halbhart-, und Weich- PVC.
- [0030] Um ein Festkleben der Schmelze an den Metallflächen zu verhindern, werden oft innere Gleitmittel, wie z. B. Fettalkoholester von langen Fettsäuren (C₁₄- bis C₁₈) zugegeben. Sie verbessern den Massefluss, durch Verringerung der Reibung zwischen den PVC-Teilchen. Des weiteren werden äußere Gleitmittel, wie z.B. Paraffine und Wachse zu gesetzt, um die Trennung der Kalandermasse von den Walzen zu erleichtern. Häufig folgen dem Kalander Druckmaschinen oder Präge-Kalander (z.B. zur Herstellung von Dekor- Polster- und Täschner-Folien aus Weich-PVC).
- Bedingt durch diese anschließende Weiterverarbeitung ist es sinnvoll, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.
 - Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht.

Spritzgußmassen

- [0031] Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen werden vorwiegend als Spritzgussmassen bezeichnet. Die Formmassen, bestehend aus polymerem Grundstoff und Zusatzstoffen, wie z.B. Füllstoffen oder Verstärkungsstoffen.
- In Spritzgussmassen werden vielfach Polymere mit niedrigeren Molekülmassen eingesetzt als in Extrusionsmassen, sie haben daher eine günstigere Schmelzviskosität und Fließfähigkeit. Bei Verwendung von Zusatzstoffen wie z.B. Fließ- und Gleitmitteln muss man jedoch stets deren Auswirkungen im Auge behalten; eine Herabsetzung der relativen Molekülmasse des Polymeren vermindert die mechanischen Eigenschaften, Gleitmittelzusätze senken z.B. auch die Erweichungstemperatur.
- Weitere defaillierte Erklärungen zu den Zusatzstoffen in Spritzgussmassen, deren Verarbeitung und Aufbau findet man in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 204-221".
 - Auch hier erweist es sich als sinnvoll, besonders bei der Verarbeitung von Hart-PVC, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch die erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.
 - [0032] Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht.
 - Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlich Effekt

in der Homogenisierung bei der Einfärbung. Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen, bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.

Extrusionsmassen

5

10

15

25

30

50

[0033] Analog zu den Spritzgussmassen werden für Extrusionsmassen vielfach Polymere mit höheren Molekülmassen eingesetzt als für Spritzgussmassen, also solche mit einer höheren Schmelzviskosität und Fließfähigkeit. Die höhere Schmelzviskosität der Extrusionsmassen bewirkt ein besseres Stehvermögen nach dem Austritt aus der Düse bis zum Kalibrierwerkzeug. Die höhere relative Molekülmasse und damit höhere Schmelzviskosität ist außerdem mit besseren mechanischen Werten verbunden, jedoch mit schwierigerer Verarbeitung im Spritzguss. Eine detaillierte Beschreibung findet man in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite244ff".

Auch hier erweist es sich als sinnvoll, besonders bei der Verarbeitung von PVC-Profilen und -Außenanwendungen, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.

Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht. Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlich Effekt in der Homogenisierung bei der Einfärbung.

Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen, bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.

[0034] Als Beispiele seien Fensterprofile genannt, die folgendermaßen aufgebaut sind: PVC, die Schlagfestigkeit erhöhende Zusätze, Stabilisatoren, Phosphit, epoxidiertes Sojaöl, 12-Hydroxystearinsäure, Stearylstearat, Antioxidans, Titandioxid, Füllstoffe (wie z.B. CaCO₃).

Beschichtungsmassen

[0035] Nach DIN 8580 versteht man unter Beschichten ein Fertigungsverfahren zum Aufbringen einer fest haftenden Schicht aus formlosem Stoff auf ein Werkstück oder eine Trägerbahn.

Als Beschichtungsmassen dienen meist Thermoplaste oder - in geringem Maße - Elastomere. Die größte Bedeutung unter den Thermoplasten haben die PVC-Pasten.

Bei den PVC-Pasten unterscheidet man die am meisten eingesetzten Plastisole und die Organosole, letztere sind hier nicht relevant.

Die Beschichtungsmassen werden durch Einrühren von pulverförmigen PVC-Pastentypen (meist auf Emulsion-, gelegentlich auch auf Suspension-PVC-Basis) und Additiven (Stabilisatoren), Pigmenten und Füllstoffen in Weichmacher hergestellt. Die erfolgt durch Mischen oder Dispergieren in entsprechenden Aggregaten.

Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung findet sich in "Polymere Werkstoffe-Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite254ff"

Die auf diese Weise hergestellten Fußbodenbeläge und Kunstlederbeschichtungen werden oftmals durch weitere Oberflächenbehandlung, wie z.B. Prägung von bestimmtem Design, mit Hilfe von Prägewalzen und/oder auch Überlackierung im Flachdruck- oder Tiefdruckverfahren weiterverarbeitet.

Bedingt durch diese anschließende Weiterverarbeitung ist es sinnvoll, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.

Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht.

Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlicher Effekt in der Homogenisierung bei der Einfärbung mit Pigmenten. Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.

Bei der Verwendung von Prägepapieren (z.B. Lederimitationen), beim Transferverfahren, erweist es sich als vorteilhaft den erfindungsgemäßen Partialester zu verwenden, da sich der Verwendungszyklus dieser meist sehr teuren Prägepapiere deutlich erhöht.

[0036] Verschiedene erfindungsgemäße und Vergleichsformulierung aus dem Bereich der Weich-PVC-Plastisolformulierungen sind im Abschnitt "Beispiele" unter dem Punkt "Verwendungsbeispiele - Verwendungsbeispiel 1" aufgeführt

55 Duroplaste (Pressmassen)

[0037] Pressmassen enthalten im allgemeinen folgende Substanzen:

Reaktive Harze, Härter, evtl. Beschleuniger (diese Mischung wird oft auch als Bindemittelmatrix bezeichnet)
Füllstoffe und oder Verstärkungsstoffe, Gleit- und Trennmittel, Pigmente und/oder
Farbstoffe, sonstige Zusätze, z.B. Stabilisatoren, Flexibilisatoren, Härtungsverzögerer und nicht reaktive Harze.

- [0038] Als Füllstoffe dienen hauptsächlich, Kreide (CaCO₃), ATH, Quarzmehl, Gesteinsmehl, Wollastonit, Glimmer, als Verstärkungsstoffe, Glasfasern; synthetische organische Stoffe (wie z.B. synthetische Fasem, Polyester, Polyamide, Aramide), Kohlenstoff-Fasern (C-Fasern); natürliche organische Stoffe (wie z.B. Holzmehl und Zellstoff). Die Verarbeitung solcher Pressmassen ist in, "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 224ff" detailliert erfasst.
- [0039] Als Beispiel seien UP-Formmassen genannt, insbesondere faserverstärkte Pressmassen, wie sie detailliert beschrieben werden in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 235ff". Diese faserverstärkten Pressmassen in Plattenform (auch als Sheet Molding Compounds SMC bezeichnet) unterteilen sich nochmals in die Gruppen LS (Low Shrink) und LP (Low Profile). Unter LP-Systemen versteht man Compounds, die zu einer weitgehenden Kompensation der Schwindung (Schrumpf) führen. Die LS-Systeme, die hinsichtlich der Schwindungskompensation die LP-Harze nicht erreichen, sind dafür jedoch wesentlich besser einfärbbar. Wenn SMC-Formteile nachträglich lackiert werden sollen, wie z.B. bei Karosserieteilen, zieht man LP-Systeme vor. Auch hier erweist es sich als sinnvoll, bedingt durch die anschließende Weiterverarbeitung, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.
- 20 Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht.
 - Es zeigt sich außerdem eine bessere Stabilisierung der Compounds, ohne das der den LS- und LP-Komponenten zugeschriebene Schwindungseffekt benachteiligt wird. Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlich Effekt in der Homogenisierung bei der Einfärbung.
- Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.
 [0040] Verschiedene erfindungsgemäße und Vergleichsformulierungen aus dem Bereich der Duroplaste und SMC-Fertigung sind im Abschnitt "Beispiele" unter der Rubrik "Verwendungsbeispiele Verwendungsbeispiel 2 und
- [0041] Im folgenden Abschnitt "Beispiele" wird zur Verdeutlichung der Erfindung die Herstellung verschiedener erfindungsgemäßer und nicht-erfindungsgemäßer Trennmittel, sowie deren anwendungstechnische Eignung gezeigt.

Beispiele

35

40

45

50

<u>Herstellungsbeispiele</u>

Verwendungsbeispiel 3" aufgeführt.

Allgemeine Herstellvorschrift zu den in der folgenden Tabelle aufgeführten Herstellungsbeispielen

[0042] Die Komponenten 1 und 2 werden im angegebenen Verhältnis in ein geeignetes Reaktionsgefäß eingewogen und unter N₂-Gas und Rühren auf ca. 80°C erwärmt. Die Komponente 3 wird dazugegeben und die Mischung anschließend unter N₂-Gas auf die angegebene Temperatur aufgeheizt. Entstehendes Reaktionswasser wird gegebenenfalls über einen Wasserabscheider abgeschieden. Der Fortschritt der Reaktion wird über die Bestimmung der Säurezahl kontrolliert. Es wird so lange bei der angegebenen Temperatur gerührt, bis die angegebene Säurezahl erreicht ist. Anschließend wird abgekühlt und abgefüllt.

[0043] Unter anderem werden folgende Substanzen eingesetzt:

- · Pripol 1022 ist eine C36-Dimersäure von Unichema
- Pripol 1009 ist eine hydrierte C36-Dimersäure von Unichema
- · Pripol 1040 ist eine C54-Trimersäure von Unichema
- Bei dem MSA/ Fettsäure-Addukt aus Beispiel 17 handelt es sich um ein Addukt von 1 mol Maleinsäureanhydrid an eine konjugierte ungesättigte C18-Fettsäuremischung
- · MPEG 350 ist ein Methoxypolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 g/mol
- MPEG 500 ist ein Methoxypolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 g/mol
- · MPEG 750 ist ein Methoxypolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 750 g/mol
- Polyglykol B11/50 ist ein Butanol-gestarteter EO/PO Polyether (EO:PO = 1:1) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1020 g/mol
 - Lutensol ON 50 ist ein Oxoalkohol-gestarteter EO-Polyether mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol

5	Sāurezahi [mg KOH/g]		# C	8 8	5 e	136	142	78	2 8	ح	83	8 8	3 2	105	146	<u> </u>	133	3 6	280	272	73
10	Gewichts-Reaktions-Säurezahl Anteil temperatur [mg K3 [°C] KOH/g]	007	200	150	180	180	140	140	140	140	140	2	8 8	120	60,	3 5	2 8	175	2 2	150	160
15	Gewichts Anteil K3	0.5	3 -		-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	07	0,2	20	2 2	20	-	90	2,0	0,5
20	Komponente 3	o-Toluolsuttonsaure	Dodecylbenzolstilfonsaura	Dodecylbenzolsulfonsaure	Dodecylbenzolsulfonsaure	p-Toluolsulfonsaure	p-Toluolsulfonsäure	p-Toluolsulfonsäure	p-Toluolsulfonsäure	p-Toluolsuifonsaure	p-Toluolsulfonsaure	Tetraisopropylorthotitanat	p-Toluolsulfonsaure	. p-Toluolsulfonsaure	o-Toluolsulfonsaum	D-Toluolsulfonsaure	p-Toluolsulfonsaure	Dodecylbenzolsulfonsäure	Kaliumcarbonat	Kaliumcarbonat	p-Toluolsulfonsäure
25	Herstellungsbeispiele onente2 Gewichts- Anteil K2	10,1	26.7	T	26,3	17	8,1	18,5	26,2	30,8	14,7	51,2	24,4	49,9	25.7	37.2	19,5	46,2	Π	55,3	24,1
30 35	Herstellun Komponente2	Butanol	Oleylalkohol	Stearylalkohol	MPEG 350	Lutensol ON50	2-Ethylhexanol	2-Ethylhexanol	2-Ethylhexanol	2-Ethylhexanol	Hexenol	Palyglykol B11/50	Lutensol ON 50	Oleylalkohol	MPEG 500	Isotridecylalkohol	MPEG 750	Oleylalkohol	Stearylalkohol	Oleylalkohol	Ethylhexylglycidether
40	umgesetzte Säuregruppen in %	45	40	35	30	15	20	20	80	100	90	30	25	20	20	06	10	20	25	30	50 E
	Gewichts- Anteil K1	89,4	72,3	74.7	72,7	82,5	91,4	81	73,3	68,7	84,8	47,8	74,9	49,9	73,8	62,3	8'62	52,8	54,9	4	75,4
45	Komponente 1	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1022	Pripol 1009	Pripol 1009	Pripol 1040	Tetrapropenyl- bernsteinsäure- anhydrid	Pripol 1009	Pripol 1040	Pripol 1040	MSA/ Fettsaure-Addukt	Phthalsaure	Trimellitsäureanhydrid	20 Pripol 1022 nicht erfindungsgemäßes Vergleich
55	Beispie	-	2	m .	4	n	٦		æ	5	9	=	12	<u> </u>	44	15	コ	寸	<u>@</u>	6	20 nicht en

VERWENDUNGSBEISPIELE

Verwendungsbeispiel 1

5 [0044] Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Plastisol-Zusammensetzungen wurden hergestellt, indem die Bestandteile in üblicher Weise in einem Mischer homogenisiert wurden.

WEICH-PVC PLASTISOLFORMULIERUNG

10 (Mengenangaben in Gewichts-Teilen)

[0045]

15	Verwendungsbeispiel	1a*	1b*	1c	1d*
15	DINP (Diisodecylphthalat)	275	275	275	275
. 20	Butylzinnmercaptid, (Tinstab BTS 61 von Akzo Nobel)	2,5	2,5	2,5	2,5
25	Stabilisatorzubereitung auf Calcium/ Zinkcarboxylat Basis (Lankromark LZC 184 von Akzo Nobel)	5	5	5	5
	TiO2, Rutil Typ, (Kronos 2300 von Kronos)	100	100	100	100
30	Calciumcarbonat (Calcilit 8G von Alpha Calcit)	285	285	285	285
35	Alkylphenolethoxylat (Lankroplast V2023 von Akzo Nobel)	7,5	7,5	7,5	7,5
40	Isoparaffin Fraktion, Kp 186-204°C (Isopar J von ExxonMobil)	50	50	50	50
	Mikrosuspensions-PVC, K-Wert 71	500	500	. 500	500
45	(Evipol MP 7151 der European Vinyl Corp.)				

50

(fortgesetzt)

Verwendungsbeispiel	1a*	1b*	1c	1d*
C36-Dimersäure ° (Pripol 1022 von Unichema)		5		

^{*:} nicht erfindungsgemäß

5

10

15

20

25

30

35

40

Da die Benetzbarkeit und Haftung bei Überlackierung im wesentlichen von der Polarität des Untergrundes abhängen, wurde die Oberflächenspannung der Formulierungen 1a-1d bestimmt.

1): Zur Messung der Oberflächenspannung wurden die Plastisole in einem Mathis-Ofen mit 200μm Nassschichtdicke, 2 Minuten bei 200°C ausgeliert. Dabei zeigte die mit der unveresterten Dimersäure hergestellte nicht erfindungsgemäße Formulierung 1b im Gegensatz zu den anderen Proben eine starke Vergilbung aufgrund des hohen Carboxylgruppengehaltes. Die Oberflächenspannung wurde mit einem Krüss Oberflächenspannungsmessgerät G2 gemessen. Hierzu wurden Wasser, Glycerin, Ethylenglykol, 1-Oktanol sowie n-Dodekan als Referenz / Prüfflüssigkeiten verwendet. Die mit Abstand höchste Oberflächenspannung und damit beste Überfacklerbarkeit wurde bei der erfindungsgemäßen Formulierung 1c gefunden. Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsformulierungen 1b und 1c mit unveresterter, beziehungsweise vollveresterter Dicarbonsäure keine, bez-

lehungswelse nur eine geringfügige Erhöhung der Oberflächenspannung 2) : Zur Prüfung der Entformbarkelt wurden die Plastisole mit einer Nassschichtdicke von 1000 μm auf ein Gradientenolenblech aufgezogen. Hierin wurde ein Shuller SH60/12 Glasvlies eingelegt. Das Vlies wurde mit einer Gummlwalze eingedrückt. Anschließend wurden die Bleche in einem Gradientenofen mit einem Temperaturgradienten von 180 bis 220°C und einer Einbrennzeit von 2 Minuten eingebrannt. Unmittelbar nach dem Einbrennen wurde das Glasvlies vom Blech abgezogen und die anhaftende Rest - PVC-Menge beurteilt

Herstellungsbeispiel 7			5	
Herstellungsbeispiel 9*				5
Ergebnisse:				
Oberflächenspannung 1) [mN/m]	44,5	46,0	52,1	44,5
Entformbarkeit 2)	sehr schlecht	gut	sehr gut	sehr schlecht
Vergilbung	keine	stark	gering	keine

^{*:} nicht erfindungsgemäß

Da die Benetzbarkeit und Haftung bei Überlackierung im wesentlichen von der Polarität des Untergrundes abhängen, wurde die Oberflächenspan-

nung der Formulierungen 1a-1d bestimmt. 1) : Zur Messung der Oberflächenspannung wurden die Plastisole in einem Mathis-Ofen mit 200µm Nassschichtdicke, 2 Minuten bei 200°C ausgeliert. Dabel zeigte die mit der unveresterten Dimersäure hergestellte nicht erfindungsgemäße Formulierung 1b im Gegensatz zu den anderen Proben eine starke Vergibung aufgrund des hohen Carboxylgruppengehaltes. Die Oberflächenspannung wurde mit einem Krüss Oberflächenspannungsmessgerät G2 gemessen. Hierzu wurden Wasser, Glycerin, Ethylenglykol, 1-Oktanol sowie n-Dodekan als Referenz / Prüfflüssigkeiten verwendet. Die mit Abstand höchste Oberflächenspannung und damit beste Überlacklerbarkeit wurde bei der erfindungsgemäßen Formulierung 1c gefunden. Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsformulierungen 1b und 1c mit unveresterter, beziehungsweise vollveresterter Dicarbonsäure keine, bez-

lehungswelse nur eine geringfügige Erhöhung der Oberflächenspannung 2) : Zur Prüfung der Entformbarkeit wurden die Plastisole mit einer Nassschichtdicke von 1000 μm auf ein Gradientenofenblech aufgezogen. Hierin wurde ein Shuller SH60/12 Glasvlies eingelegt. Das Vlies wurde mit einer Gummiwalze eingedrückt. Anschließend wurden die Bleche in einem Gradientenofen mit einem Temperaturgradienten von 180 bis 220°C und einer Einbrennzeit von 2 Minuten eingebrannt. Unmittelbar nach dem Einbrennen wurde das Glasvlies vom Blech abgezogen und die anhaftende Rest — PVC-Menge beurteilt.

Verwendungsbeispiel 2

DUROPLASTE / HÄRTBARE PRESSMASSEN - SMC-FERTIGUNG

[0046] Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen SMC-Formulierungen wurden hergestellt, indem zuerst alle flüssigen Bestandteile mittels einer Dissolvers homogenisiert und anschließend alle Feststoffe untergemischt wurden.

TESTREZEPTUR ELEKTROGRAU - RAL 7032

[0047] 50

5	2h*	70,00	30,00	10.00	1,50	0,10	50,00	120,00	5,00		2,70				3,00		150.000	>160.000	>160.000
	-								-							, <u>-</u>			⊢
10	2g	70,00	30,00	10,00	1,50	0,10	20'00	120,00	5,00		2,70			3,00			150.000	>160.000	>160.000
15	24.	70,00	30,00	10,00	1,50	0,10	50,00	120,00	5,00		2,70		3.00				75.000	100.000	105.000
20	2e*	70,00	30,00	10,00	1,50	0,10	90'09	120,00	5,00		2,70	4,00					150.000	>160.000	>160.000
	2d*	70,00	30,00	10,00	1,50	0,10	50,00	120,00	5,00		2,00				3.00		120.000	150.000	>160.000
25	2c	70,00	30,00	10,00	1,50	0,10	50,00	120,00	2,00		2,00			3,00			110.000	140.000	>160.000
30	2b⁺	20,00	30,00	10,00	1,50	0,10	90'09	120,00	2,00		2,00		3.00				70.000	80.000	90.00
35	2a*	70,00	30'00	10,00	1,50	0,10	20,00	120,00	2,00		2,00	4,00					120.000	150.000	>160.000
40		35%ig in Styrol)	ig in Styrol)	sterharz, 65 L (a.V.)		or (lonol CP)					JP Harz		:hema)*				•		
45		lure- Harz (35	styrol (33%ig i	Pigmentpaste in monomerfreiem Polyesterharz, Brohl Chemie, Elektrograu RAL 7032 - 65 L (a.V.)	ıkzo)	2,6-Di-tert-butyl4-methylphenol Inhibitor (lonol CP)		£			nerfreiem UP		C36-Dimersäure (Pripol 1022 von Unichema)*			halten:			
50	gsbelsplei	Harz 1 Palapreg P17-02 Standardglykol -Phthalsäure- Harz (Harz 2 Palapreg H 814-01 Polystyrol (33%i	ste in monomi ile, Elektrogre	tert-Butylperoxy benzoat Härter (Trigonox C von Akzo)	utyl4-methyl	carb OG)	Füllstoff 2 Al(OH) ₃ (Martinal ON 921)		HA 1681	Luvatol MK 35 NV (35%lges MgO In monomerfrelem U		äure (Pripol	sbeispiel 7	sbeispiel 9*	Ergebnisse Eindickverhalten: Viskosität [Pa.s] nach	3 Tagen Lagerung	5 Tagen Lagerung	8 Tagen Lagerung
55	Verwendungsbeispiel	Harz 1 Palapreg P17-02 Standardglykol -F	Harz 2 Palapreg H	Pigmentpas Brohl Chem	tert-Butylpe Härter (Trig	2,6-Di-tert-b	Füllstoff 1 Kreide(Millicarb OG)	Füllstoff 2 Al(OH) ₃ (Me	PE Pulver	Coathylene HA 1681	Luvatol MK 35 NV (35%lges MgO In	Zn-stearat*	C36-Dimers	Herstellungsbeispiel 7	Herstellungsbeispiel 9*	Ergebnisse Viskosität [F	3 Tage	5 Tage	8 Tage

*: nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispleie

[0048] Zur Prüfung des Eindickverhaltens wurde bei den nach der vorstehenden Tabelle hergestellten Compounds nach Lagerung bei 20°C die Viskosität mit einem Brookfield Viskosimeter gemessen (DVII, Spindel TF bei 0,5 UPM). Die Proben 2a, 2c und 2d zeigten ein im Rahmen der üblichen technischen Schwankungen gleiches Eindickniveau, während die mit der unveresterten Dicarbonsäure hergestellte Formulierung 2b eine deutlich negative Beeinträchtigung des Eindickniveaus zeigte.

Das gleiche Bild ergibt sich bei den mit erhöhter MgO-Menge hergestellten Formulierungen 2e-h. Demnach lässt sich auch durch die Erhöhung des MgO-Anteils der negative Einfluss der unveresterten Dicarbonsäure (siehe Vergleichsformulierung 2f) nicht ausgleichen.

[0049] Mit den Formulierungen 2a-d wurden auf einer SMC-Versuchsanlage der Firma Schmidt und Heinzmann SMC-Prepregs hergestellt, indem die Harzmasse zwischen zwei Polyamid-Trägerfolien aufgebracht wurde. (Bandgeschwindigkeit: 5,5 m/min; Rakelspalt: 1,6 mm; Flächengewicht: 4000 g/m2; verwendete Glassorte: OC RO7 4800 tex von Owns Coming; Glasgehalt: 97 Gewichtsteile, das entspricht 25 Gewichts% auf die Gesamtformulierung).

[0050] Für die weitere Verarbeitung nach erfolgter Eindickung müssen sich die Trägerfolien vor dem Pressvorgang gut von den Harzmatten abziehen lassen und die Prepregs selbst sollen möglichst trocken und klebfrei sein. Als Beurteilungskriterium wurde auch das Aussehen der abgezogenen Folie herangezogen, die möglichst transparent und ohne Harzanhaftungen sein sollte.

Nach einer Lagerzeit von 5 Tagen bei Raumtemperatur wurden die eingedickten SMC-Prepregs zu Stücken von 860g ausgeschnitten, die Trägerfolie wurde abgezogen und deren Aussehen bewertet.

Bewer	tung der Handhabbark	eit der Pregpregs, vor dem Pressvorgang									
Formulierung	Formulierung Prepregoberfläche Folienaussehen										
2a*	trocken, leicht klebrig	stark trübe mit erheblichen Compoundanhaftungen									
2b*	stark klebrig	stark trübe mit erheblichen Compoundanhaftungen									
2c	trocken, nicht klebrig	transparent, ohne Compoundanhaftungen									
2d*	stark klebrig	milchig mit deutlichen Compoundanhaftungen									

^{*:} nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

[0051] Bei der erfindungsgemäßen Formulierung 2c war eine besonders leichte und klebfreie Entfernung der Trägerfolie ohne Fädenziehen (cob webbing) möglich.

Prüfung von Trennwirkung, Farbhomogenität und Oberflächenqualität nach dem Verpressen

[0052] Die von der Trägerfolie befreiten SMC-Stücke wurden mit einer Formauslegung von 40% zu Prüfplatten verpresst. Dabei wurde eine Temperatur von 150 bis 155°C, eine Presszeit von 180s und ein Stempeldruck von 1200kN verwandt.

Anschließend wurden die fertig verpressten Platten visuell hinsichtlich Farbhomogenität und Oberflächenqualität beurteilt.

Zur Bewertung der Oberflächenqualität wurde die zu prüfende Platte zusammen mit einer Vergleichsplatte leicht schräg zum Fenster gehalten. Es wurde bewertet, wie klar sich Objekte in der Probenoberfläche spiegeln konnten.

Formulierung	Beurteilung der Entformung	Farbhomogenität	Oberflächenqualität		
2a*	In Ordnung	schlecht, starke Marmorierung	schlecht, matt		
2b*	In Ordnung	schlecht, starke Marmorierung	geringfügig besser als 2a		
2c	In Ordnung	geringe Marmorierung, beste Homogenität	glänzend		
2d*	schlecht, Risse in den Platten	Bewertung nicht möglich, da s durch Mattierungen / Anhaftun	tarke Oberflächenstörungen gen / Risse		

*: nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

[0053] Die mit den Vergleichsformulierungen 2a und 2b hergestellten Prüfplatten zeigten eine schlechte Farbhomogenität, die hier deutlich erkennbaren Glasfaserstrukturen führten zu starken Marmorierungseffekten. Darüber hinaus

20

15

10

25

35

40

30

45

55

war die Oberfläche matt.

Die mit der erfindungsgemäßen Formulierung 2c hergestellten Prüfplatten zeigten dagegen einen insgesamt deutlich verbesserten optischen Eindruck, der sich aufgrund einer ruhigeren, glänzenderen Oberfläche und einer besseren Farbhomogenität mit deutlich weniger Marmorierungseffekten ergab.

[0054] Prüfung der Überlackierbarkeit

Die SMC-Platten wurden mit einem handelsüblichen 2-Komponenten-Autoreparaturlack auf Isocyanat-Basis Acryl lakkiert.

Gewichts-Verhältnis: Lack: Härter = 2:1

Lack-Rezeptur:

10 Spies Hecker — Permacron Mischlack, Serie 257 AG201 Weiss (=Stammlack)

Spies Hecker -- Permacron MS Härter plus 3040 kurz

2 GWT Stammlack : 1 GWT Härter

[0055] Die SMC-Platten wurden mit einer Schichtdicke (trocken) von 45 bis 50 µm lackiert und nach dem Ablüften ca. 24° h bei 80°C gelagert. Anschließend wurden die Platten zur Haftungsprüfung einem Gitterschnitt-Test unterzogen.

(Bewertungsskala von Gt0 bis Gt5: Gt0 = gute Lackhaftung, Gt5 = schlechte Lackhaftung)

Ergebnisse der Haftungsprüfung

[0056]

20

15

25

45

50

55

 Formulerung
 Gitterschnitt

 2a*
 Gt5

 2b*
 Gt4

 2c
 Gt1

 2d*
 NICHT GEPRÜFT

[0057] Die mit der erfindungsgemäßen Formulierung 2c hergestellten Pr
üfplatten zeigten eine im Vergleich zu den Vergleichsformulierungen 2a und 2b wesentlich verbesserte Lackhaftung. Die Platten der Vergleichsformulierung 2d konnten nicht zur Pr
üfung der Überlackierbarkeit herangezogen werden, da die Oberflächenbeschaffenheit auf Grund der mangelhaften Entformung zu schlecht war.

35 Verwendungsbeispiel 3

[0058] Es wurde die gleiche Testrezeptur wie in Verwendungsbeispiel 2 verwendet, bei der jetzt statt der Elektrograu RAL 7032 Pigmentpaste eine kobaltblaue Pigmentpaste der Fa. Frei Lacke, Emil Frei GmbH & Co, Lackfabrik, Durelastik Farbpaste, VP BÜ 1232 verwendet wurde.

Auch hier wurde mit der erfindungsgemäßen Formulierung die mit Abstand beste Oberflächenqualität und Homogenität erreicht.

Patentansprüche

- 1. Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Partialestern bestehen oder diese enthalten, die mindestens 18 C-Atome enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000 aufweisen und durch die Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Monoalkoholen und/oder Monoepoxiden herstellbar sind, wobei mindestens 10% und maximal 90% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren umgesetzt sind und die Polycarbonsäuren oder deren Anhydride 8 bis 100 C-Atome enthalten.
- Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäuren zwei bis vier Carbonsäuregruppen enthalten.

^{*:} nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

- Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzelchnet, daß die Polycarbonsäuren durch Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren erhältliche Dimer- oder Trimersäuren mit 30 bis 60 C-Atomen sind.
- Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partialester eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g aufweisen.
 - 5. Verwendung der Prozesshilfsmitteln nach Anspruch 1 bis 4 bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen.
- Verwendung der Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4 bei der Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffmassen.
 - 7. Verwendung nach Anspruch 6 bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen, die auf Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polycarbonat, Polystyrol, Poly(meth)acrylat, Polyester, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyacrylnitril, Pfropf- oder Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylacetat oder Mischungen der angegebenen Thermoplasten basieren.
 - 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmassen auf Weich-PVC oder Pasten-PVC basieren.
- Verwendung der Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4 bei der Verarbeitung von duroplastischen Kunststoffmasse.
 - 10. Verwendung nach Anspruch 9 , dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ungesättigte Polyesterharzsysteme, Polyurethansysteme, härtbare (Meth)Acrylatharzsysteme oder Mischungen davon handelt.
 - 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den ungesättigten Polyesterharzsystemen um ungesättigte Polyesterharzsystem-Formmassen handelt.
- Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Formmassen um Sheet Moulding
 Compounds, Bulk Moulding Compounds, Dough Moulding Compounds oder Thick Moulding Compounds handelt.
 - 13. Verwendung nach Anspruch 5 bis 12 bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen durch Spritzen, Pressen, Extrudieren, Beschichten, Gießen, Kalandrieren, Imprägnieren, Schäumen oder Profilziehen.
- 35 14. Kunststoffmassen enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-% der Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4.
 - 15. Kunststoffmassen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichent, daß sie zusätzlich Füllstoffe, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Antistatika, Flammschutzmittel, Verstärkungsstoffe, Pigment- und/oder Farbstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, Gleit- und Trennmittel, Schlagzähmacher, Antioxidantien, Treibmittel oder optische Aufheller enthalten.

14

15

25

40

45

50



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 1519

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	EINSCHLAGIG	E DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Doku der maßgeblic	ments mit Angabe, soweit erlord hen Teile	ertich, Betrifft Anspruct	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X	ET AL) 13. Januar	OBAN NIGEL ANDREW JO 1998 (1998-01-13) 10 - Zeile 11: Anspi		B29C67/24 B29C33/60 C08K5/11
X	US 3 857 865 A (ST 31. Dezember 1974 * Anspruch 1 *	URWOLD R ET AL) (1974-12-31)	1-4	
A	US 4 192 930 A (BE 11. März 1980 (198 * Anspruch 1 *		1-15	
	EP 0 926 173 A (WI 30. Juni 1999 (1999 * Absatz '0029! *		1-3,5,9 10,13-1	
	EP 0 551 818 A (BA 21. Juli 1993 (1993 * Ansprüche 1-8 *		1-5,9	RECHERCHIERTE
ſ		DBAN NIGEL ANDREW JO 1997 (1997-11-18)	DHN 1-4	B29C C08K
Ì	US 4 661 163 A (BEF 28. April 1987 (198 * Spalte 3, Absatz 1 *		1,6-8	C10M C01M
ſ	US 4 868 224 A (HAF 19. September 1989 * Anspruch 1 *	RASIN STEPHEN J ET (1989-09-19)	AL) 1,9,10	
	GB 1 471 313 A (INS 21. April 1977 (197 * Ansprüche 1-3 *	T FRANCAIS DU PETRO (7-04-21)	1	
		-/		
Der vort	legende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche ers	ælit	
	Flexherchenor	Abschlaßdatuni der Riccie		Prúte:
[DEN HAAG	10. Januar 2	003 Vai	n Nieuwenhuize, O
X : von be Y : von be andere A : techno O : nichts	FEGORIE DER GENANNTEN DOK esonderer Bedeutung allein betrach esonderer Bedeutung in Verbindung sit Verbillestlichting derseben Kater ologischer Hintergrund chriftische Offenbarung henliteratur	let E: diteros F nach der pmil einer D: in der Ar porte L: aus and	dung zugrunde liegende Patentdokument, das jed in Arkneldedatum vertifik inneldung angeführtes D zren Grunden angeführte der gleichen Patentlam	Theorien oder Grundsätzn loch erst am oder untlicht worden lid lokument up Lokument

EPO FURIN 1973 03 12 (FOACOS)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 1519

		GE DOKUMENTE				
Categorie	Kennzeichnung des Dol der maßgeb	kuments mit Angabe, soweil en ichen Teile	orderiesh,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.	
٩	US 4 632 770 A (S 30. Dezember 1986 * Spalte 2 *	LANKER STEVEN R) (1986-12-30)	1			
۱	US 3 875 069 A (K 1. April 1975 (19 * Anspruch 1 *	ACHEL HELMUT ET AL) 75-04-01)	5	-8		
1	US 5 500 176 A (LI 19. März 1996 (199 - Anspruch 1 ×	ESKO MERLE W ET AL 96-03-19)) 5	-9		
1	FR 2 502 162 A (RF 24. September 1982 * Beispiel 4 *	HONE POULENC SPEC C 2 (1982-09-24)	HIM) 7			
1	US 5 670 553 A (MA 23. September 1997 * Spalte 4, Zeile	CKEY PAUL WILLIAM) (1997-09-23) 23 - Zeile 52 *	9			
- 13	JS 3 736 289 A (MA 29. Mai 1973 (1973 * Anspruch 1 *	RSHALL C) -05-29)	1:	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Im.CI	.7)
	gende Recherchenbericht wu	irde für alle Patentansprüche er				
	EN HAAG	Abschluftstrum en Firsh			Prüler	
KATE X: von bes Y: von bes anderen A: technok D: nichtsch	GORIE DER GENANNTEN DOK onderer Bedeutung allein betrach onderer Bedeutung in Verbindinn Veröffentlichung derselben Kater oglischer Hintergrund withtiche Offenbanung nittliche Offenbanung	ter E. Alteres nach de	ndung zugrund Patenidokume en Anmeldedai Anmeldung ang leren Gründen	e liegende 1 nt, das jedoc um vertifien eführtes Dol angetünnes	tlicht worden ist)

16

ERO HOHM BG3 03 R2 (FD4002)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 02 1519

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentramitien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familiennitiglieder entsprechen oem Stand der Date des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-01-2003

US 5707945 A 13-01-1998 AT 175991 T 15-02-1999 AU 7730594 A 03-04-1999 CN 1232077 A B 11-09-1996 CN 1232077 A B 20-10-1999 DE 69416145 D1 04-03-1999 DE 694199 D	Im Recherchenbe ungeführtes Patentde		Datum der Veröftentlichung	i	Mitgliedker) der Parentlamilie	Datum der Veröttentlichung
US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 38-07-1975 EP 0719311 A1 03-07-1996 ES 2127414 T3 16-04-1999 US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 38-07-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 EE 606257 A5 31-10-1979 CA 1047478 A1 30-01-1979 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 EB 1478373 A 29-06-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 59025835 B 21-06-1987 JP 59024836 A 21-04-1975 JP 59024836 A 21-04-1975 JP 5902483 A 15-02-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 10-1979 CA 1104289 A1 30-06-1987 CA 1104289 A1 30-06-1987 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 4006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 436060 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 436606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978	US 5707945	Α	13-01-1998	AT	175991 T	15-021999
US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 ES 2127414 T3 16-04-1999 US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 CD 2436992 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 ES 428829 A1 16-05-1977 ES 428829 A1 16-05-1977 ES 428829 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 ES 428829 A1 20-02-1975 US 3912642 A 14-10-1979 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 16-01-1979 ES 68 863032 A1 04-01-1979 ES 7803822 A1 04-01-1979 ES 88 863032 A1 04-01-1979 ES 88 863032 A1 02-10-1978 ES 88 863032 A1 02-10-1978 ES 88 863032 A1 02-10-1978 ES 88 863032 A1 02-10-1979 ES 88 863032 A1 02-10-1979 ES 88 863032 A1 16-01-1979 ES 88 863032 A1 11-11-1981 ES 89 1105140 B 28 8-10-1985 ES 436606 B 09-06-1987 ES 7806201 A 17-01-1979 ES 7806201 A 17-12-1978						
CN 1232077 A B 20-10-1999 DE 69416145 D1 04-03-1999 DE 69416145 T2 02-06-1999 WO 9507961 A1 23-03-1995 EP 0719311 A1 03-07-1996 ES 2127414 T3 16-04-1999 JP 9502754 T 18-03-1997 US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 BE 818393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2435902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1971 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 863032 A1 02-10-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
DE 69416145 D1 04-03-1999 DE 69416145 T2 02-06-1999 WO 9507961 A1 23-03-1995 EP 0719311 A1 03-07-1996 ES 2127414 T3 16-04-1999 JP 9502754 T 18-03-1997 US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 38-07-1975 BE 818393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2435902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1997 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 15-01-1979 BR 7803822 A 16-01-1979					, .	
DE 69416145 T2 02-06-1999 WO 9507961 A1 23-03-1995 EP 0719311 A1 03-07-1996 CS 2127414 T3 16-04-1999 JP 9502754 T 18-03-1997 US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2435902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1978 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 863033 A1 10-12-1978 BE 863034 A1 02-10-1979 BE 863035 A1 12-01-1979 BE 863036 A1 12-01-1979 BE 863036 A1 12-01-1979 BE 863037 A1 10-11-1980 BE 863038 A1 10-12-1978 BE 863038 A1 11-11-1986 BE 7806201 A 17-12-1978 BE 7806201 A 17-12-1978 BE 7806201 A 17-12-1978 BE 7806201 A 17-12-1978						
W0 9507961 A1 23-03-1995 EP 0719311 A1 03-07-1996 CS 2127414 T3 16-04-1999 JP 9502754 T 18-03-1997 WS 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2436902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 6004376 A 11-01-1979 A 11-01-1975 JP 6004376 A 11-01-1979 JP 6004376 A 11-01-1979 JP 6004376 A 11-01-1979 JP 6004376 A 11-01-1979 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 38-07-1975 US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 38-07-1975 BE 818393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2436902 A1 20-02-1975 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 868032 A1 02-10-1979 BE 868032 A1 02-10-1979 BE 868032 A1 10-11-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1987 JP 54066094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978						
US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 BE 318393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2436902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 7803822 A 16-01-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 7803824 A 11-11-1986 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978						
US 3857865 A 31-12-1974 US 3893931 A 08-07-1975 BE 818393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2436902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BF 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CA 1104289 A						
BE 318393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2435902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 7806201 A 17-12-1978						
BE 318393 A1 03-02-1975 CA 1047478 A1 30-01-1979 CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2435902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AT 367278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978	US 3857865	Α	31-12-1974	us.	3893931 A	08-07-1975
CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2436902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978				BE	318393 A1	
CH 606257 A5 31-10-1978 DE 2436902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978				CA	1047478 A1	
DE 2436902 A1 20-02-1975 ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 863032 A1 02-10-1978 BE 863032 A1 02-10-1978 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 61052862 B 14-11-1985 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
ES 428829 A1 16-05-1977 FR 2239504 A1 28-02-1975 GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 3912642 A 14-10-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 CA 7803217 A 27-06-1979				DE	2436902 A1	
GB 1478373 A 29-06-1977 JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 3912642 A 14-10-1975 AT 364169 B 25-09-1981 AT 364169 B 25-09-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				ES	428829 A1	
JP 1262671 C 25-04-1985 JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				FR	2239504 A1	28-02-1975
JP 50044376 A 21-04-1975 JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				GB	1478373 A	
JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				JP	1262671 C	25-04-1985
JP 59025835 B 21-06-1984 NL 7410279 A 04-02-1975 US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1983 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				JP	50044376 A	21-04-1975
US 3912642 A 14-10-1975 US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				JP	59025835 B	
US 4192930 A 11-03-1980 DE 2727329 A1 04-01-1979 AT 364169 B 25-09-1983 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				NL	7410279 A	04-02-1975
AT 364169 B 25-09-1981 AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				US	3912642 A	14-10-1975
AT 387278 A 15-02-1981 AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979	US 4192930	Α	11-03-1980		_ · · · · · · · · · · · ·	04-01-1979
AU 521332 B2 25-03-1982 AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						25-09-1983
AU 3719978 A 20-12-1979 BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						15-02-1981
BE 863032 A1 02-10-1978 BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						25-03 - 1982
BR 7803822 A 16-01-1979 CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						20-12-1979
CA 1104289 A1 30-06-1981 CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						02-10-1978
CH 638542 A5 30-09-1983 FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						16-01-1979
FR 2394556 A1 12-01-1979 GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
GB 1602479 A 11-11-1981 IT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						30-09-1983
TT 1105140 B 28-10-1985 JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						12-01-1979
JP 1383508 C 09-06-1987 JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
JP 54006094 A 17-01-1979 JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
JP 61052862 B 14-11-1986 NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
NL 7806333 A 19-12-1978 SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				- •		
SE 432606 B 09-04-1984 SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979						
SE 7806201 A 17-12-1978 ZA 7803217 A 27-06-1979				—		
ZA 7803217 A 27-06-1979					— · · · · —	
EP 0926173 A 30-06-1999 FR 2773163 A1 02-07-1999				ZA	7803217 A	27-06-1979
	LP 0926173	A	30-06-1999	FR	2773103 A1	02-07-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

17

BNSDOCID: ≼EP

END FORM PASS

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 02 1519

in diesem Anhang sind die Mitgrieder der Patentfarmiten der im obengenannten europäischen Riecher (henbericht angeführten Patentdokumente angegeber Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Strind der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr

10-01-2003

				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			NAME OF TAXABLE PARTY OF TAXABLE PARTY.
a	fm Recherchenbericht angeführtes Patentsokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentlamilie		Datum der Veröffentichun
Ε	P 0926173	Α		AU	753689	82	24-10-2002
				AU	9819698		15-07-1999
				BR	9805688		11-04-2000
				ĒΡ	0926173		30-06-1999
				ĴΡ	11315154		16-11-1999
				ŽΑ	9811797		22-06-1999
							22-00-1999
E	P 0551818	Α	21-07-1993	DE	4230907	A 1	22-07-1993
				CA	2037246	A1	17-07-1993
				DΕ	59303785	D1	24-10-1996
				EP	0551818	A1	21-07-1993
				JF	3221957	32	22-10-2001
				JF	6057040	A	01-03-1994
				US	5416167	Α	16-05-1995
มว	5688750	Α	18-11-1997	AT	150072	T	15-03-1997
				AU	676741	B2	20-03-1997
				AU	6929394	Α	20-12-1994
				CA	2163644	A1	08-12-1994
				DE	69402069	D1	17-04-1997
				DE	69402069	T2	1C-07-1997
				WO	9428093	A1	08-12-1994
				EP	0701597	A1	20-03-1996
				ES	2101538	T3	01-07-1997
				JP	8510769	T	12111996
US	4661163	A	28-04-1987	DE	3427883	۸ 1	30 01 1006
			20 01 1507	DE	3564276		3001-1986
				EP	0172339		15-09-1988
				ËS	8704528		26-02-1986
				FI			16-06-1987
				JP	852879 61040361		29-01-1986
					01040361	Α	26-02-1986
US	4858224	A	19-09-1989	CA	1318451	Δ1	25-05-1993
				ĒΡ	0364846		25-04-1990
							23 04 1550
GB	1471313	Α	21-04-1977	FR	2231737	A2	27-12-1974
				BE	815159	A1	18-11-1974
				DE	2426925	A1	19-12-1974
				ES	426971	A1	01-12-1976
				IT	1017646	В	10-08-1977
				NL		Ā	06-12-1974
US	4632770	Α	30-12-1986	KEINE			
US	3875069	Α	01-04-19/5	DE	2262266		27-00-1974

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

明られる場合語

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 02 1519

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im übengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-01-2003

Im Recherchensencht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitgliedrer) der Patentlamilie		Darum der Veröffentlichung	
US	3875069	А		AR	198893	A1	24-07-1974	
				FR	2211527	A1	19-07-1974	
				GB	1449873	A	15-09-1976	
				JР	1183632	C	27-12-1983	
				JP	49090331	Д	29-08-1974	
				JP.	56009544	В	02-03-1981	
				NL	7316013	A .B,	24-06-1974	
				ZA	7309621	A	27-11-1974	
us	5500176	A	19-03-1996	CA	2131050	A1	18-03-1995	
FR	2502162	A	24-09-1982	FR	2502162	A1	24-09-1982	
72	5670553	A	23-09-1997	US	5576409	Α	19-11-1996	
				บร	5993528	A	30-11-1999	
				CA	2228302	A1	06-03-1997	
				CN	1200748	A ,B	02-12-1998	
				WO	9708234	A1	06-03-1997	
				EP	0846142	A1	10-06-1998	
				JP	11512125	Ţ	19-10-1999	
US	3736289	Α	29-05-1973	BE	784142	A2	30-11-1972	
				DE	2227222	A1	14-12-1972	
				FR	2140440	A1	19-01-1973	
				GB		A	21-11-1973	
				IT		В	10-10-1973	
				NL	7207579	Α	11-12-1972	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

END POPHY FOAES

1304210A1 | 5